



## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 5 :  B01D 53/32, C25B 1/02		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 94/06545  (43) Date de publication internationale: 31 mars 1994 (31.03.94)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR93/00872</p> <p>(22) Date de dépôt international: 13 septembre 1993 (13.09.93)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 92/10904 14 septembre 1992 (14.09.92) FR</p> <p>(71) Déposants (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Céde 07 (FR). UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE FLANDRE-ARTOIS [FR/FR]; Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve-d'Ascq Céde (FR). ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE LILLE [FR/FR]; Bâtiment C7, Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve-d'Ascq Céde (FR).</p>		<p>(72) Inventeurs; et</p> <p>(75) Inventeurs/Déposants (<i>US seulement</i>): MAIRESSE, Gaëtan [FR/FR]; BOIVIN, Jean-Claude [FR/FR]; Cité Scientifique, F-59655 Villeneuve-d'Ascq (FR). LAGRANGE, Gilles [FR/FR]; 18, rue de la Biche-Frette, F-91470 Forges-les-Bains (FR). COCOLIOS, Panayotis [FR/FR]; 44, rue de Marcoussis, F-91470 Limours (FR).</p> <p>(74) Représentant commun: L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Céde 07 (FR).</p> <p>(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p><b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: ELECTROCHEMICAL CELL AND USE THEREOF IN THE ELECTROCHEMICAL SEPARATION OR EXTRACTION OF OXYGEN</p> <p>(54) Titre: CELLULE ELECTROCHIMIQUE ET SON UTILISATION POUR LA SEPARATION ET L'EXTRACTION ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYGENE</p> <p><b>(57) Abstract</b></p> <p>Electrochemical cell consisting of an O<sup>2-</sup> anion conductor solid electrolyte in contact with an anode and cathode of identical or different composition. Said electrolyte consists of a composition derived from Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub>, one at least of the constitutive cationic elements being substituted by at least one substituent element chosen so that the structural type of the Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> gamma phase is maintained together with the balance of charges. Either the anode or the cathode comprises two parts, a first part being made of a mixed electronic and ionic conducting material in contact with the solid electrolyte, the second part being made of an electronic conducting material and placed over the first part. The invention also concerns the use of the electrochemical cell for oxygen separation or extraction.</p> <p><b>(57) Abrégé</b></p> <p>La présente invention concerne une cellule électrochimique constituée d'un électrolyte solide conducteur d'anions O<sup>2-</sup> en contact avec une anode et une cathode de composition identique ou différente, ledit électrolyte solide étant constitué d'une composition dérivée de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> dont l'un au moins des éléments cationiques constitutifs est substitué par au moins un élément substituant choisi de sorte que le type structural de la phase gamma de Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> est maintenu ainsi que l'équilibre des charges, l'une au moins de l'anode ou de la cathode comprend deux parties, une première partie étant en un matériau conducteur mixte électronique et ionique en contact avec l'électrolyte solide, la deuxième partie étant en un matériau conducteur électronique et superpose la première partie. L'invention concerne également l'utilisation de la cellule électrochimique en vue de la séparation ou de l'extraction d'oxygène.</p>			

**UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publient des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	FR	France	MR	Mauritanie
AU	Australie	GA	Gabon	MW	Malawi
BB	Barbade	GB	Royaume-Uni	NE	Niger
BE	Belgique	GN	Guinée	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	NO	Norvège
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	NZ	Nouvelles-Zélandes
BJ	Bénin	IE	Irlande	PL	Pologne
BR	Brésil	IT	Italie	PT	Portugal
BY	Bélarus	JP	Japon	RO	Roumanie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	RU	Fédération de Russie
CF	République Centrafricaine	KR	République de Corée	SD	Soudan
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SE	Suède
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	République slovaque
CM	Cameroun	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
CN	Chine	LV	Lettonie	TD	Tchad
CS	Tchécoslovaquie	MC	Monaco	TG	Togo
CZ	République tchèque	MG	Madagascar	UA	Ukraine
DE	Allemagne	ML	Mali	US	Etats-Unis d'Amérique
DK	Danemark	MN	Mongolie	UZ	Ouzbékistan
ES	Espagne			VN	Viet Nam
FI	Finlande				

1

CELLULE ELECTROCHIMIQUE ET SON UTILISATION  
POUR LA SEPARATION ET L'EXTRACTION  
ELECTROCHIMIQUE DE L'OXYGENE

La présente invention a pour objet une cellule électrochimique constituée d'un électrolyte solide d'une anode et d'une cathode ainsi que l'utilisation de cette cellule électrochimique en vue de la séparation électrochimique des gaz d'un mélange d'au moins un gaz et d'oxygène ou en vue de l'extraction de l'oxygène d'une molécule contenant de l'oxygène.

On sait que des électrolytes solides, constitués classiquement, par exemple, de compositions dérivées des oxydes de zirconium, d'yttrium, de bismuth ou de cérium, contenant ou non des dopants comme l'ytterbium ou le calcium, peuvent être utilisés comme conducteurs d'ions  $O^{2-}$ , lorsqu'ils sont soumis à un champ électrique et/ou une différence de pression partielle en oxygène. Ces électrolytes solides possèdent habituellement une même structure de base, dérivée de la structure dite de type fluorine possédant des lacunes oxygénées. Ils autorisent une conduction d'ions  $O^{2-}$  qui est essentiellement tridimensionnelle.

Par ailleurs des électrolytes solides conducteurs par anions  $O^{2-}$  ont été décrits dans la demande de brevet WO 91/01274 dont l'enseignement est totalement intégré ici pour référence. Ces électrolytes sont constitués d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  et dont l'un au moins des éléments constitutifs est substitué par un ou plusieurs éléments substituants choisi de sorte que le type structural de la phase gamma de  $Bi_4V_2O_{11}$  est maintenu ainsi que l'équilibre des charges. Ce type d'électrolyte solide présente une structure lamellaire dans laquelle le mécanisme de conduction des ions  $O^{2-}$  est essentiellement bidimensionnel.

Ainsi les électrolytes solides constitués d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$ , se distinguent des électrolytes solides classiques, par leur composition chimique, leur structure cristalline et leur mode de conduction des ions  $O^{2-}$ .

Des électrolytes solides constitués de compositions dérivés de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  possèdent la propriété remarquable de permettre une conductivité anionique de  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$  vers  $200^\circ\text{C}$ , ce qui est de l'ordre de cent fois supérieure aux performances des matériaux actuellement sur le marché. De tels matériaux classiques sont même inopérants à des températures inférieures à  $300^\circ\text{C}$ . Pour atteindre une conductivité anionique de l'ordre de  $10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ , il faut les porter à des températures supérieures à environ  $600^\circ\text{C}$ .

Il a été cependant constaté par les demanderesses que des électrodes classiques, essentiellement à base d'argent ou d'or, déposée par exemple sous forme d'une laque sur l'électrolyte solide, conduisent, lorsqu'elles sont associées à un électrolyte solide constitué d'une composition dérivée de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ , à une désactivation rapide de la cellule électrochimique. Une telle désactivation ne se produit pas lorsque l'électrolyte solide est constituée, par exemple, d'une zircone stabilisée classique. Bien entendu, une telle désactivation de la cellule électrochimique n'est pas compatible avec une exploitation à l'échelle industrielle. Sans se lier à une explication théorique, les demanderesses ont pu attribuer la désactivation à une réaction chimique entre l'un ou plusieurs des éléments constitutifs de l'électrolyte dérivé de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et de l'électrode à base d'argent. Dans le cas de l'or, sa diffusion dans le matériau électrolytique conduit souvent à une augmentation très forte de la résistivité en surface, préjudiciable à une bonne répartition de la densité de courant, pouvant entraîner des phénomènes de cratérisation qui conduisent à la détérioration de la cellule.

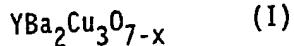
Les demanderesses ont poursuivi leurs recherches et ont élaboré une cellule électrochimique dont l'électrolyte solide est constituée d'une composition dérivée de  $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$  et ne se désactivant pas rapidement. Un objet de la présente invention consiste alors en une cellule électrochimique constituée d'un tel électrolyte solide, d'une anode et d'une cathode permettant une utilisation de longue durée, même à l'échelle industrielle, notamment en vue de la séparation électrochimique de l'oxygène d'un mélange de gaz contenant de l'oxygène ou en vue de l'extraction électrochimique de l'oxygène d'une molécule contenant de l'oxygène.

La présente invention concerne alors un dispositif constitué d'un électrolyte solide conducteur d'anions  $O^{2-}$  en contact avec une anode et une cathode de composition identique ou différente, ledit électrolyte solide étant constitué d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  dont l'un au moins des éléments cationiques constitutifs est substitué par au moins un élément de substitution choisi de sorte que le type structural de la phase gamma de  $Bi_4V_2O_{11}$  est maintenu ainsi que l'équilibre des charges, ledit dispositif étant caractérisé en ce que l'une au moins de l'anode ou de la cathode comprend deux parties, une première partie étant en un matériau conducteur mixte électronique et ionique en contact avec l'électrolyte solide, la deuxième partie étant en un matériau conducteur électronique et superpose la première partie.

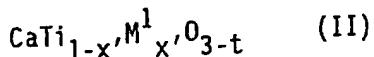
De préférence l'anode et la cathode comprennent chacune lesdites deux parties.

Ledit matériau conducteur mixte électronique et ionique peut être une céramique telles les manganites, cobaltites ou ferrites de lanthane dopées au strontium, au cérium ou au thorium, les composés de formule

(I) :

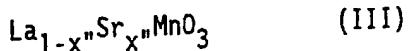


où x est compris entre 0 et 1, les oxydes de bismuth ou les oxydes de cérium dopés par un ou deux cations, les oxydes de vanadium et strontium, les oxydes de vanadium et plomb, les oxydes de calcium et titane de formule (II) :



où  $M^{1'}$  est un élément de transition et  $x'$  et t ont des valeurs limites qui sont fonction de la nature de  $M^{1'}$ .

De préférence le matériau conducteur mixte électronique et ionique est une manganite de lanthane dopée au strontium (LSM), de formule (III)



où  $x''$  est strictement compris entre 0 et 1.

Le matériau conducteur électronique peut consister en un élément à l'état métallique, en un alliage comportant au moins un élément à l'état métallique ou en un matériau comportant au moins un élément à l'état cationique.

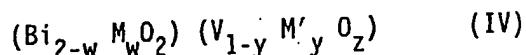
De préférence, le matériau comportant au moins un élément à l'état cationique est un oxyde de un ou plusieurs éléments à l'état cationique, et plus préférentiellement, un oxyde d'un seul élément à l'état cationique.

De préférence le matériau conducteur électronique est un matériau essentiellement ou uniquement conducteur électronique.

L'élément constitutif du matériau conducteur électronique peut être avantageusement un métal de transition, tels les lanthanides et les actinides comme le lanthane, le cérium, l'ytterbium ou le niobium ou un métal des groupes  $III_b$ ,  $IV_b$ ,  $V_b$ ,  $VI_b$  ou  $VII_b$  de la classification périodique.

De manière plus avantageuse encore ledit métal est choisi parmi le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc et l'or.

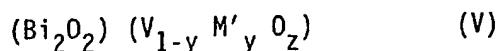
Habituellement, l'électrolyte solide est constitué d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  répondant à la formule (IV) :



dans laquelle :

- M représente un ou plusieurs éléments de substitution de Bi, choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur ou égal à 3,
- M' représente un ou plusieurs éléments de substitution de V choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur, égal ou supérieur à 5, les valeurs limites de w, y et donc z étant fonction de la nature des éléments substituants M et M',

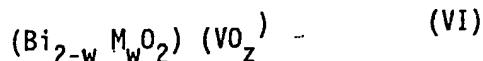
Une famille particulièrement préférée de composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  selon l'invention consiste en des compositions dans lesquelles seul l'atome de vanadium est partiellement substitué par un ou plusieurs éléments. Ces compositions répondent à la formule (V) :



dans laquelle  $M'$  est tel que défini ci-dessus,  $y$  étant non nul.  $M'$  est avantageusement sélectionné parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux, les métaux de transition, notamment les métaux des groupes III à V de la classification périodique et les terres rares.

De préférence  $M'$  est choisi parmi le zinc, le cuivre, le nickel, le cobalt, le fer, le manganese et le cadmium.

L'électrolyte solide peut être aussi constitué d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  où seul l'atome de bismuth est substitué partiellement par un ou plusieurs éléments. Une telle composition répond à la formule (VI) :



dans laquelle  $M$  et  $z$  sont tels que définis ci-dessus et  $w$  étant non nul. De préférence,  $M$  est une une terre rare, tel le lanthane.

L'électrolyte solide peut encore être constitué d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  de formule (IV) tel que défini ci-dessus, dans laquelle  $w$  et  $y$  sont non nuls.

Les compositions dérivées de  $Bi_4V_2O_{11}$  telles que décrites ci-dessus peuvent être préparés selon le procédé décrit dans la demande de brevet WO 91/01274.

Ces compositions se présentant généralement sous forme de poudre sont avantageusement mises en forme pour être utilisées en tant qu'électrolyte solide dans le dispositif selon l'invention.

Ainsi l'électrolyte solide peut se présenter sous la forme d'un tube supporté ou non par un support poreux comme un tube en une céramique telle que l'alumine, un métal poreux ou une manganite de lanthane dopée au strontium (LSM), d'un disque, d'une plaque ou d'une multicouche alvéolée. L'épaisseur de l'électrolyte solide peut être comprise entre 0,001 et 2 mm et de préférence comprise entre 0,01 et 1 mm. L'anode et la cathode sont généralement disposées sur deux faces opposées de l'électrolyte solide.

La mise en contact de l'anode et/ou la cathode selon l'invention avec l'électrolyte solide peut être réalisée selon différentes techniques. La première partie en un matériau conducteur mixte électronique et ionique, notamment lorsqu'elle se présente comme une sous-couche, peut être déposée à la surface de l'électrolyte par des méthodes tels que l'application d'une couche de peinture au moyen d'un pinceau, la sérigraphie, le dépôt au trempé, la projection par aérosol, la projection par aérosol à plasma, le dépôt chimique à l'état de vapeur (CVD), le dépôt sous vide (PVD) comprenant l'évaporation sous vide et le sputtering, le dépôt chimique en solution ne mettant pas en oeuvre du courant électrique, le dépôt chimique en solution sous l'influence d'une différence de potentiel. Selon la méthode choisie, l'édit matériau peut se présenter en mélange avec différents excipients tels des solvants ou des liants choisis de sorte à être facilement éliminés de la surface de l'électrolyte solide.

Ainsi, si la méthode choisie est l'application d'une peinture, l'édit matériau constitutif de la sous-couche est mélangé à des solvants et des liants organiques qui peuvent être éliminés par un traitement thermique approprié.

Selon la méthode choisie, l'édit matériau suite à son dépôt sur l'électrolyte, peut être fritté à des températures pouvant être comprises entre 20 et 850° C.

La deuxième partie de l'anode et/ou de la cathode peut être superposée à la première partie en mettant en oeuvre une des méthodes décrites ci-dessus. Cette méthode peut être identique ou différente de celle mise en oeuvre pour l'application de la première partie.

Comme indiqué pour ce qui concerne la première partie et selon la méthode de dépôt de la deuxième partie, celle-ci peut être subséquemment frittée à des températures pouvant être comprises entre 20 et 850° C.

L'invention concerne également l'utilisation de la cellule électrochimique décrite ci-dessus pour l'élaboration de jauge à oxygène, de capteurs ampérométriques, de piles à combustibles, d'installations pour la séparation électrochimique de gaz, notamment l'oxygène, d'un mélange de gaz contenant de l'oxygène ou d'installation pour l'extraction électrochimique de l'oxygène d'une molécule contenant de l'oxygène.

A titre d'installation pour la séparation électrochimique d'oxygène d'un mélange de gaz contenant de l'oxygène, dans laquelle la cellule électrochimique de l'invention peut être mise en oeuvre, on peut citer celle décrite dans Solid State Ionics 28-30 (1988), 524 - 528 par Dumelié M. et al.

Dans ce type d'installation, le dispositif selon l'invention permet notamment de séparer l'oxygène de l'air, ou d'un autre mélange d'azote et d'oxygène ou d'un mélange d'argon et d'oxygène.

A titre d'installations pour l'extraction électrochimique de l'oxygène d'une molécule contenant de l'oxygène, on peut citer celles décrites dans les demandes de brevet japonais 85/172360 et 85/172359.

Dans ce type d'installation, la cellule électrochimique selon l'invention permet d'extraire l'oxygène du monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone. Des installations du même type permettent l'utilisation de la cellule électrochimique selon l'invention pour extraire l'oxygène de l'eau, des NOx ou SOx.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention.

#### Exemple 1 (selon l'invention)

On élabore une installation pour la séparation électrochimique de l'oxygène de l'air de la façon suivante :

- 1) On prépare un électrolyte solide en forme de disque à partir d'une poudre d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  de formule  $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$  (Bi Cu VOx). Pour ce faire, la poudre est broyée de sorte que le diamètre moyen des grains soit de 6 microns environ, la granulométrie variant de 0,3 à 15 microns. Le disque est obtenu par pressage en appliquant sur la poudre broyée une force de l'ordre de 6 tonnes. Il présente une surface de  $2 \text{ cm}^2$  et une épaisseur de 1,2 mm.
- 2) Le disque est alors fritté pendant 5 heures dans une atmosphère d'air de sorte à obtenir un produit résistant mécaniquement et imperméable aux gaz.

3) Sur une partie de chacune des surfaces des disques on dépose à l'aide d'un pinceau une sous-couche d'une laque à base d'un manganate de lanthane dopé au strontium, de formule  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{MnO}_3$  (LSM).  
On séche le disque à 150°C afin d'éliminer les solvants et les liants de la laque, puis on fritte les couches de LSM à 850°C pendant environ 6 heures dans une atmosphère d'air.

4) Sur chacune des sous-couches de LSM, on applique au pinceau une encre à base d'or. On sèche pendant une heure à 150°C et on élimine les solvants et liants organiques en portant à la température de 350°C pendant une heure encore. Ensuite on cuit le disque à 600°C pendant une minute environ.

5) Le disque d'électrolyte solide pourvu sur chacune de ses surfaces d'une électrode forme une cellule qui est déposée sur la tranche d'un tube conducteur en inox. Afin de maintenir de manière stable le disque sur la tranche du tube en inox, on applique un ciment colle imperméable aux gaz et isolant électrique sur la tranche du disque et sur une partie externe dudit tube. Le contact électrique côté anodique est constitué par le tube en inox et le contact électrique côté cathodique est assuré par une tige métallique externe dont l'une des extrémités est au contact de l'or superposant le LSM.  
En fonctionnement pour la séparation électrochimique de l'oxygène de l'air, le côté cathodique du disque est mis en contact avec de l'air. L'oxygène pur est récupéré dans le tube en inox, du côté anodique de la cellule.  
Le tube en inox et la tige métallique sont reliés à un générateur. On soumet la cellule à une température de 300°C. L'intensité appliquée aux bornes de la cellule est de 0,3 A, ce qui correspond à un potentiel de l'ordre de 9,5 à 12,4 volts sur la durée de l'expérience. La cellule a donc fonctionné sous une densité de courant de  $1493 \text{ A/m}^2$ .  
La production d'oxygène pur a été de 0,25 ml/min ramené à l'unité de surface ( $1\text{cm}^2$ ) pendant une durée de 8 jours.

Exemple 2 (comparatif)

On prépare une installation selon les étapes 1 à 5 de l'exemple 1, en omettant cependant l'étape 4). L'anode et la cathode de la cellule sont donc uniquement constituées d'une couche de LSM.

En vue de la production d'oxygène pur à partir d'air, on soumet l'installation à une température de 480°C et on applique une intensité de 0,3 A aux bornes de la cellule. Cette intensité correspond à un potentiel de 1 à 6 volts sur la durée de l'expérience. Cette cellule a donc fonctionné sous une densité de courant de  $1493 \text{ A/m}^2$ .

La production d'oxygène pur dans ces conditions fut de 0,01 ml/min ramené à l'unité de surface ( $1 \text{ cm}^2$ ) pendant une durée de 20 minutes, après quoi toute production d'oxygène avait cessé.

Exemple 3 (comparatif)

On procède à l'élaboration d'une installation similaire à celle de l'exemple 1 mais où le disque présente une surface de  $2,2 \text{ cm}^2$  et la cathode et l'anode sont constituées d'un couche d'or au contact direct des surfaces du disque d'électrolyte solide.

En vue de la production d'oxygène pur à partir d'air, on soumet la cellule à une température de 286°C. L'intensité appliquée aux bornes de la cellule est de 0,3 A. Cette intensité correspond à un potentiel de 14 volts. Cette cellule a donc fonctionné sous une densité de courant de  $1493 \text{ A/m}^2$ . La production d'oxygène pur dans ces conditions fut de 0,21 ml/min. ramené à l'unité de surface ( $1 \text{ cm}^2$ ) pendant une durée de 345 min., après quoi toute production d'oxygène avait cessé et l'or avait disparu de la surface de l'électrolyte solide.

Exemple 4 (comparatif)

On élabore une installation similaire à celle de l'exemple 3, mais où le disque de la cellule présente une surface de  $2,27 \text{ cm}^2$ , une épaisseur de 1,1 mm, et où l'anode et la cathode sont en argent au lieu d'être en or. L'argent est également déposée sur l'électrolyte par application au pinceau d'une encre, à base d'argent cette fois.

En vue de la production d'oxygène pur à partir d'air, on soumet la cellule à une température de 420°C.

L'intensité appliquée aux bornes de la cellule est de 0,3 A. Cette intensité correspond à un potentiel de 11 v. Cette cellule a donc fonctionné sous une densité de courant de  $1322 \text{ A/m}^2$ . La production d'oxygène pur dans ces conditions fut de 0,01 ml/mm ramené à l'unité de surface ( $1 \text{ cm}^2$ ) pendant une durée de 10 min. Durant ce délai très court de fonctionnement, l'argent des électrodes a apparemment réagi avec l'électrolyte pour former un matériau d'aspect différent de celui de départ et inactif pour la séparation de l'oxygène de l'air.

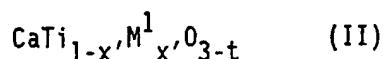
## REVENDICATIONS

1. Cellule électrochimique constituée d'un électrolyte solide conducteur d'anions  $O^{2-}$  en contact avec une anode et une cathode de composition identique ou différente, ledit électrolyte solide étant constitué d'une composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  dont l'un au moins des éléments cationiques constitutifs est substitué par au moins un élément substituant choisi de sorte que le type structural de la phase gamma de  $Bi_4V_2O_{11}$  est maintenu ainsi que l'équilibre des charges, ladite cellule électrochimique étant caractérisée en ce que l'une au moins de l'anode ou de la cathode comprend deux parties, une première partie étant en un matériau conducteur mixte électronique et ionique en contact avec l'électrolyte solide, la deuxième partie étant en un matériau conducteur électronique et superpose la première partie.
2. Cellule électrochimique selon la revendication 1 caractérisée en ce que ladite première partie forme une sous-couche recouverte d'une couche en ladite deuxième partie.
3. Cellule électrochimique selon l'une des revendications 1 et 2 caractérisée en ce que le matériau conducteur mixte électronique et ionique est une céramique telles les manganites, cobaltites ou ferrites de lanthane dopées au strontium, au cérium ou au thorium, les composés de formule (I) :



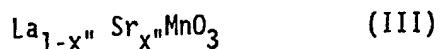
où x est compris entre 0 et 1,

les oxydes de bismuth ou les oxydes de cérium dopés par un ou deux cations, les oxydes de vanadium et strontium, les oxydes de vanadium et plomb, les oxydes de calcium et titane de formule (VI) :



où  $M^1$  est un métal de transition et  $x'$  et  $t$  ont des valeurs limites qui sont fonction de la nature de  $M_1$ .

4. Cellule électrochimique selon la revendication 3 caractérisé en ce que ladite céramique est une manganite de lanthane dopée au strontium de formule (III) :



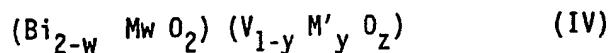
où  $x''$  est strictement comprise entre 0 et 1.

5. Cellule électrochimique selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que le matériau conducteur électronique consiste en un élément à l'état métallique, en un alliage comportant au moins un élément à l'état métallique ou en un matériau comportant au moins un élément à l'état cationique.

6. Cellule électrochimique selon la revendication 5 caractérisée en ce que le matériau conducteur électronique est un oxyde d'au moins un élément à l'état cationique, de préférence un oxyde d'un seul élément à l'état cationique.

7. Cellule électrochimique selon l'une des revendications 5 et 6 caractérisée en ce que ledit élément est un métal de transition tels que le fer, le cobalt, le nickel, le cuivre, le zinc ou l'or.

8. Cellule électrochimique selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  répond à la formule (IV) :

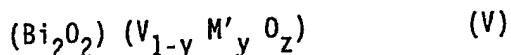


dans laquelle :

M représente un ou plusieurs éléments de substitution de Bi, choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur ou égal à 3,

M' représente un ou plusieurs éléments de substitution de V choisi(s) parmi ceux ayant un nombre d'oxydation inférieur, égal ou supérieur à 5, les valeurs limites de w, y et donc z étant fonction de la nature des éléments substituants M et M',

9. Cellule électrochimique selon la revendication 8 caractérisée en ce que la composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  répond à la formule (V)

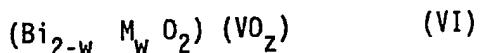


dans laquelle :

M' est tel que défini dans la revendication 8, y étant non nul.

10. Cellule électrochimique selon la revendication 9 caractérisée en ce que M' est choisi parmi les métaux alcalins, alcalino-terreux et les métaux de transition tels les métaux des groupes III à V de la classification périodique et les terres rares.

11. Cellule électrochimique selon la revendication 10 caractérisée en ce que la composition dérivée de  $Bi_4V_2O_{11}$  répond à la formule (VI)



dans laquelle M et z étant tel que définis dans la revendication 8, w étant non nul.

12. Cellule électrochimique selon la revendication 11 caractérisée en ce que M est choisi parmi les terres rares tel le lanthane.

13. Cellule électrochimique selon la revendication 8 caractérisée en ce que  $w$  et  $y$  dans la formule IV, sont non nuls.
14. Utilisation d'une cellule électrochimique selon l'une des revendications 1 à 13 pour la séparation électrochimique de l'oxygène contenu dans un mélange gazeux contenant de l'oxygène, tels un mélange d'azote et d'oxygène ou un mélange d'argon et d'oxygène.
15. Utilisation d'une cellule électrochimique selon la revendication 14 pour la séparation électrochimique de l'oxygène de l'air.
16. Utilisation d'une cellule électrochimique selon l'une des revendications 1 à 13 pour l'extraction électrochimique de l'oxygène d'une molécule contenant de l'oxygène, tels l'eau, le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, les  $\text{NO}_x$  ou les  $\text{SO}_x$ .

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 93/00872A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 5 B01D53/32 C25B1/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 5 B01D C25B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO,A,91 01274 (UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS) 7 February 1991 cited in the application see the whole document cited in the application ---	1,2
A	EP,A,0 239 771 (DORNIER SYSTEM) 7 October 1987 see the whole document ---	8-16
Y	EP,A,0 443 259 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 28 August 1991 ---	1,2
A	EP,A,0 438 902 (THE STANDARD OIL COMPANY) 31 July 1991 ---	4-7
A	---	-/-

 Further documents are listed in the continuation of box C. Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the international filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

'T' later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

'A' document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

13 December 1993

14.01.94

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Bogaerts, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 93/00872

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 725 346 (ASHOK V. JOSHI) 16 February 1988 -----	
A	WO,A,91 06692 (CERAMATEC) 16 May 1991 -----	

1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 93/00872

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO-A-9101274	07-02-91	FR-A-	2649970	25-01-91
		AU-A-	6070390	22-02-91
		CA-A-	2064225	19-01-91
		EP-A-	0483259	06-05-92
		JP-T-	4506792	26-11-92
		US-A-	5227257	13-07-93
EP-A-0239771	07-10-87	DE-A-	3611291	15-10-87
		DE-A-	3780668	03-09-92
		US-A-	4789561	06-12-88
EP-A-0443259	28-08-91	US-A-	5045169	03-09-91
		JP-A-	4218687	10-08-92
EP-A-0438902	31-07-91	AU-A-	6838290	04-07-91
		CA-A-	2032994	28-06-91
		CN-A-	1055205	09-10-91
		AU-A-	5596290	29-11-90
		CA-A-	2017243	25-11-90
		CN-A-	1048169	02-01-91
		EP-A-	0399833	28-11-90
		JP-A-	3101833	26-04-91
US-A-4725346	16-02-88	US-A-	4879016	07-11-89
		US-A-	5021137	04-06-91
WO-A-9106692	16-05-91	US-A-	5021137	04-06-91
		AU-A-	6887691	31-05-91
		EP-A-	0500743	02-09-92
		JP-T-	5502060	15-04-93

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 93/00872

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 5 B01D53/32 C25B1/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)  
CIB 5 B01D C25B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	WO,A,91 01274 (UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS) 7 Février 1991 cité dans la demande voir le document en entier cité dans la demande ---	1,2
A	voir le document en entier ---	8-16
Y	EP,A,0 239 771 (DORNIER SYSTEM) 7 Octobre 1987 voir le document en entier ---	1,2
A	---	4-7
A	EP,A,0 443 259 (WESTINGHOUSE ELECTRIC CORPORATION) 28 Août 1991 ---	
A	EP,A,0 438 902 (THE STANDARD OIL COMPANY) 31 Juillet 1991 ---	
	---	-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités

- \*'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*'P' document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*'T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*'X' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*'Y' document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*'&' document qui fait partie de la même famille de brevets

1

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13 Décembre 1993

14.01.94

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Bogaerts, M

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No  
PCT/FR 93/00872

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	US,A,4 725 346 (ASHOK V. JOSHI) 16 Février 1988 ---	
A	WO,A,91 06692 (CERAMATEC) 16 Mai 1991 -----	

1

**RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE**

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 93/00872

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
WO-A-9101274	07-02-91	FR-A-	2649970	25-01-91
		AU-A-	6070390	22-02-91
		CA-A-	2064225	19-01-91
		EP-A-	0483259	06-05-92
		JP-T-	4506792	26-11-92
		US-A-	5227257	13-07-93
EP-A-0239771	07-10-87	DE-A-	3611291	15-10-87
		DE-A-	3780668	03-09-92
		US-A-	4789561	06-12-88
EP-A-0443259	28-08-91	US-A-	5045169	03-09-91
		JP-A-	4218687	10-08-92
EP-A-0438902	31-07-91	AU-A-	6838290	04-07-91
		CA-A-	2032994	28-06-91
		CN-A-	1055205	09-10-91
		AU-A-	5596290	29-11-90
		CA-A-	2017243	25-11-90
		CN-A-	1048169	02-01-91
		EP-A-	0399833	28-11-90
		JP-A-	3101833	26-04-91
US-A-4725346	16-02-88	US-A-	4879016	07-11-89
		US-A-	5021137	04-06-91
WO-A-9106692	16-05-91	US-A-	5021137	04-06-91
		AU-A-	6887691	31-05-91
		EP-A-	0500743	02-09-92
		JP-T-	5502060	15-04-93